

Brevet N° 75370
du 12.7.1976
Titre délivré — 8 FEV 1978

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre de l'Économie Nationale
Service de la Propriété Industrielle,
LUXEMBOURG

By 18/01
Mr. H. J. P.
Demande de ~~INVENTION~~

CERTIFICAT D'ADDITION

I. Requête

Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris, (1)
représenté par Waxweiler Jean, 21, allée Scheffer, Luxembourg,
agissant en qualité de mandataire (2)

déposé ... ce douze juillet mille neuf cent soixante-seize (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Economie Nationale, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un ~~INVENTION~~ certificat d'addition au brevet no. 74708 du 6.4.1976 (4)
concernant: "Nouveaux terpolymères et polymères supérieurs de N-alkyl acrylamide ou méthacrylamide, leur procédé de préparation
et leurs utilisations en cosmétique".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) Inventeur(s) est (sont):
Claude MAHIEU, 90, avenue de Villiers, Paris 17ème, France (5)
Christos PAPANTONIOU, 12, avenue Questroy-Epinay S/Seine, France

2. la délégation de pouvoir, datée de *Paris* le *27.5.1976*
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. 1 planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le douze juillet mille neuf cent soixante-seize
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) déposée(s) en (7)

le *12.7.1976* (8)

au nom de *Waxweiler* (9)

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21, allée Scheffer, Luxembourg. (10)

sollicite la délivrance d'un ~~INVENTION~~ certificat d'addition
susmentionnée, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

Le Mandataire
Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de ~~INVENTION~~ a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale,
Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du:

12.7.1976

Pr. le Ministre de l'Economie Nationale,

Le Chef du Service de la Propriété Industrielle,

à 15.00 heures

A 68007

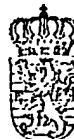
(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses du brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Brevet N°
du 12.7.1976

Titre délivré

75370

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Monsieur le Ministre de l'Economie Nationale
Service de la Propriété Industrielle,
LUXEMBOURG

17.7.1976
M. A. J.

Demande de Brevet d'Invention

CERTIFICAT D'ADDITION

I. Requête

Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris, (1)
représenté par Waxweiler Jean, 21, allée Scheffer, Luxembourg,
agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce douze juillet mille neuf cent soixante-seize (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Economie Nationale, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un ~~brevet d'invention~~
certificat d'addition au brevet no. 74708 du 6.4.1976 (4)
concernant: "Nouveaux terpolymères et polymères supérieurs de N-
alkyl acrylamide ou méthacrylamide, leur procédé de préparation
et leurs utilisations en cosmétique".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
Claude MAHIEU, 90, avenue de Villiers, Paris 17ème, France (5)
Christos PAPANTONIOU, 12, avenue Questroy-Epinay S/Seine, France

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 27.3.1976
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le douze juillet mille neuf cent soixante-seize
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) déposée(s) en (7)

le (8)

au nom de (9)
est domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

Jean Waxweiler, 21, allée Scheffer, Luxembourg (10)
sollicite la délivrance d'un ~~brevet d'invention~~ certificat d'addition
susmentionnée, -- avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

Le mandataire

Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt
certificat d'addition

La susdite demande de ~~brevet d'invention~~ a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale,
Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du:

12.7.1976

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Economie Nationale,

p. d.

Le Chef du Service de la Propriété Industrielle,

468007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, "représenté par ..." agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses du (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Série 186bis

"Terpolymères N-alkylacrylamide-
Acrylamide-N-hydroxyalkyl
acrylamide"

MEMOIRE DESCRIPTIF
DEPOSE A L'APPUI
D'UNE DEMANDE DE
CERTIFICAT D'ADDITION

-/-

se rattachant à la demande luxembourgeoise
déposée le 6 Avril 1976 sous le numéro 74 708

Au nom de la société anonyme dite : L'OREAL

Pour : "Nouveaux terpolymères et polymères supérieurs de N-alkyl
acrylamide ou méthacrylamide, leur procédé de préparation
et leurs utilisations en cosmétique"

Invention : Claude MAHIEU - Christos PAPANTONIOU

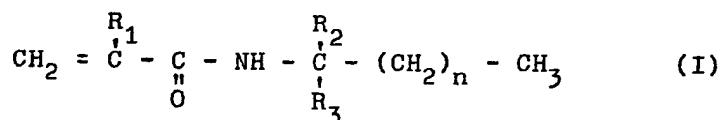
BSB/MAB/31584

Le brevet auquel se rattache le présent certificat d'addition a pour objet, à titre de produit industriel nouveau, des terpolymères utilisables en particulier en cosmétique pour la réalisation de laques et de lotions de mises en plis.

5 Les terpolymères selon le brevet principal permettent de conférer aux laques et lotions de mises en plis d'excellentes propriétés et notamment une bonne tenue de la coiffure.

Le présent certificat d'addition a pour objet un perfectionnement ou une variante au brevet principal et notamment 10 des terpolymères résultant de la copolymérisation :

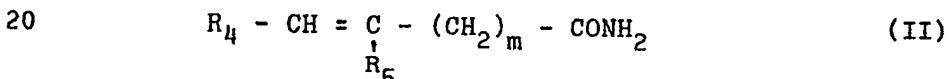
a) d'au moins un monomère de formule :



15 dans laquelle :

R_1 , R_2 et R_3 représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle, et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus,

b) d'au moins un monomère de formule :



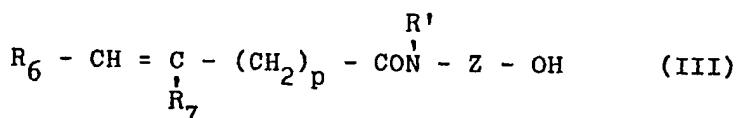
dans laquelle m est 0 ou 1.

si $m = 0$ R_4 est soit un atome d'hydrogène, soit le radical $-\text{COOH}$, et R_5 est un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{CH}_3$,

25 si $m = 1$ R_4 est un atome d'hydrogène et R_5 représente le radical $-\text{COOH}$,

et c) d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué par :

30 (i) l'anhydride maléique,
(ii) les monomères de formule :



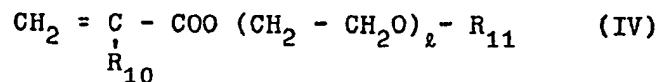
35 dans laquelle : R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

Z représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone substitué ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyles,

et p est 0 ou 1

40 si $p = 0$, R_6 est soit un atome d'hydrogène, soit le radical $-\text{COR}_8$

R_8 étant $-OH$ ou le radical $-NH - R_9$, R_9 étant un atome d'hydrogène ou le radical $-Z - OH$, et R_7 est un atome d'hydrogène ou le radical $-CH_3$, si $p = 1$, R_6 est un atome d'hydrogène et R_7 est le radical 5 - COR_8 , R_8 ayant la même signification que ci-dessus, et (iii) les monomères de formule :



dans laquelle :

10 R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R_{11} est un radical méthyle ou éthyle et i est 3 ou 4.

Dans la formule III ci-dessus, le radical Z est de préférence pris dans le groupe constitué par :

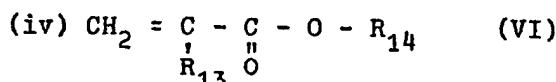
15 - CH_2^-
 $-(CH_2)_2^-$
 $-CH(C_2H_5) - CH_2^-$
 $-C(CH_3)_2 - CH_2^-$
 $-C(CH_2OH)_2 - CH_2^-$
20 - $C(CH_3)_2 - CH_2 - CH(CH_3) -$
et - $C(CH_3)(CH_2OH) - CH_2^-$

Selon une autre forme de réalisation, les copolymères selon l'invention sont des tétra-, penta- ou polymères supérieurs qui résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de 25 formule (I) et/ou de plus d'un monomère de formule (II) et/ou de plus d'un monomère du troisième groupe c) ci-dessus.

Selon une autre variante de l'invention, les copolymères résultent de la copolymérisation d'un monomère de formule (I), d'un monomère de formule (II), d'un monomère du groupe c) et 30 d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

(i) le styrène,
(ii) la N-vinylpyrrolidone,
(iii) $CH_2 = C - CN \quad (V)$
 R_{12}

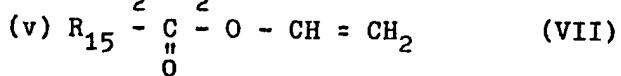
35 dans laquelle R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,



dans laquelle :

40 R_{13} représente un atome d'hydrogène ou un radical

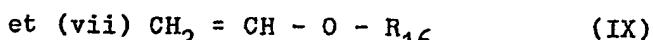
méthyle, R_{14} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ ou un radical $-CH_2-CH_2-OH$



dans laquelle R_{15} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone,

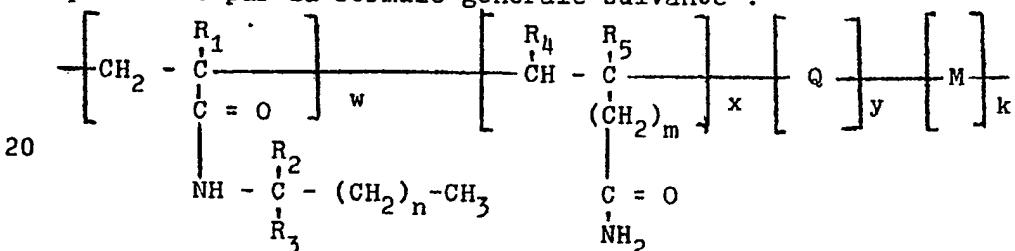


10 dans laquelle R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,



dans laquelle R_{16} représente un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone.

15 15 Les copolymères selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :



dans laquelle :

25 les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , n et m ont les significations données ci-dessus pour les formules I et II, w correspond à 5 à 90 % en poids, x correspond à 5 à 90 % en poids, y correspond à 5 à 50 % en poids et k correspond à 0 à 50 %,

30 Q représente un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par : l'anhydride maléique, les monomères de formule (III) et les monomères de formule (IV) ci-dessus et M représente au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par le styrène, la N-vinylpyrrolidone et les monomères de formule

35 V à IX ci-dessus.

Parmi les monomères de formule (I), on peut en particulier citer : la N-tertiobutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, la N-décyl acrylamide, la N-dodécyl acrylamide, la N-diméthyl-1,1 propyl-17 acrylamide, la N-diméthyl-1,1 butyl-17 acrylamide, la N-diméthyl-1,1 pentyl-17 acrylamide

ainsi que les méthacrylamides correspondantes.

Parmi les monomères de formule (II), on peut en particulier citer l'acrylamide, la méthacrylamide, l'acide maléamique et l'acide itaconique.

5 Parmi les monomères de formule (III), on peut en particulier citer : la N-hydroxyméthyl acrylamide, la N-hydroxyméthyl méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl méthacrylamide, l'acide N-hydroxyméthyl maléamique, la N-hydroxyméthyl maléamide, la N,N'-dihydroxyméthyl maléamide, l'acide N-hydroxyméthyl itaconamique, la N-hydroxyméthyl itaconamide, la N,N-dihydroxyméthyl itaconamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl acrylamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl méthacrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl acrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl méthacrylamide, la N-tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl acrylamide, la N-tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl méthacrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl acrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl N-méthyl acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl N-méthyl méthacrylamide, la N-bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl acrylamide et la N-bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl méthacrylamide.

25 Parmi les monomères de formule (IV) on peut citer les acrylates et méthacrylates d'w-méthyl ou éthyl polyéthylène glycol.

Parmi les monomères de formule (V) à (IX), on peut en particulier citer l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertiobutyle, d'hexyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, d'hydroxy-2 éthyle et du N,N-diméthylamino-2 éthyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le pivalate de vinyle, le néo-heptanoate de vinyle, le néo-octanoate de vinyle, le néo-décanoate de vinyle, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate de vinyle, et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate de vinyle, le maléate de diméthyle, le maléate de diéthyle, l'itaconate de diméthyle, l'itaconate de diéthyle, le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl

éther, l'octyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, et l'octadécyl vinyl éther.

Les copolymères selon l'invention ont de préférence un poids moléculaire compris entre 1.000 et 500.000 et plus

5 particulièrement un poids moléculaire compris entre 2.000 et 200.000.

Dans une forme particulière de réalisation, les copolymères selon l'invention sont réticulés avec un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,01 et 2 % en 10 poids par rapport au poids total des monomères mis à réagir.

Parmi les différents agents de réticulation pouvant être utilisés, on peut en particulier citer : le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diallyl éther, le tétra allyloxyéthane, le diméthacrylate de l'éthylène glycol et le diacrylate 15 de l'éthylène glycol.

Selon une forme particulière de réalisation, lorsque le radical R_4 représente une fonction acide carboxylique libre, ou lorsque le radical Q représente un motif d'anhydride maléique, ces fonctions peuvent être neutralisées avec au moins 10 une base organique telle que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines telles que la tri-isopropanolamine, la morpholine ainsi que certains amino-alcools tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

25 Les fonctions carboxyliques ou anhydrides peuvent être neutralisées avec ces bases organiques dans une proportion comprise entre 10 et 150 %.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des copolymères tels que décrits ci-dessus.

30 Ces copolymères peuvent être préparés par copolymérisation en solution dans un solvant organique tel que les alcools, les esters, les cétones ou les hydrocarbures.

Parmi ces solvants, on peut en particulier citer : le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, 35 l'éthyl méthylcétone, le benzène, etc.

La copolymérisation peut également avoir lieu en suspension ou en émulsion dans un solvant inerte tel que l'eau.

La copolymérisation peut également avoir lieu en masse.

Ces copolymérisations peuvent être effectuées en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres, tel que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'eau oxygénée, les divers couples d'oxydoréduction tels que $(\text{NH}_4)_4 \text{S}_2\text{O}_8$, FeCl_2 , etc.

La concentration en catalyseur varie entre 0,2 et 10 % en poids par rapport aux monomères mis à réagir et en fonction du poids moléculaire des copolymères que l'on souhaite obtenir.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation des nouveaux copolymères décrits ci-dessus dans des compositions cosmétiques.

La présente invention a en particulier pour objet des compositions cosmétiques se présentant sous forme de laques ou de lotions de mises en plis.

Ces compositions cosmétiques sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un copolymère tel que défini ci-dessus en solution dans un véhicule cosmétique approprié.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être, par exemple, des laques pour cheveux se présentant ou non sous forme d'aérosols, des lotions de mises en plis, des compositions traitantes pour la chevelure, des supports de teinture, des shampoings ou encore des compositions dites "rinses" que l'on applique sur les cheveux après lavage de la chevelure à l'aide d'un shampooing.

A titre d'exemple, une laque aérosol pour cheveux peut être réalisée en conditionnant dans une bombe aérosol de 0,2 à 8 % en poids d'un copolymère selon l'invention, de 6 à 30 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression tel que le dichlorodifluorométhane, le trichlorofluorométhane, le protoxyde d'azote ou du gaz carbonique ou des mélanges de ceux-ci.

En tant qu'alcool, on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.

Les lotions de mises en plis selon l'invention peuvent être par exemple réalisées en introduisant dans une solution hydroalcoolique ayant un titre de 20 à 66 % en alcool,

de 0,3 à 6 % en poids d'un copolymère selon l'invention.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également contenir des adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des colorants, des préservateurs, 5 des plastifiants, des produits cationiques, des produits non ioniques, des silicones pour améliorer la brillance ou d'autres résines cosmétiques.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire à titre d'illustration et sans aucun 10 caractère limitatif divers exemples de préparation des copolymères ainsi que différents exemples de compositions à base de ceux-ci.

EXEMPLES DE PREPARATION DE COPOLYMERES

EXEMPLE 1

15 Dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique et d'un tube adducteur d'azote, on introduit:
 - 400 g d'éthanol,
 - 65 g de N-tertiobutyl acrylamide,
 - 20 g d'acrylamide,
 20 - 15 g de N-hydroxyméthylacrylamide
 et - 1 g d'azo-bis-isobutyronitrile.

Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 8 heures à l'aide d'un appareil thermostaté puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante.

25 La solution est alors versée, goutte à goutte, dans un récipient contenant de l'acétate d'éthyle. Le polymère précipité est ensuite filtré et séché sous pression réduite.

Viscosité : 2,61 cPo (en solution à 5 % dans le DMF à 34,6°C)

EXEMPLE 2

Selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1, ci-dessus, on copolymérise :

35 - 47,5 g de N-tertiobutyl acrylamide
 - 20 g d'acrylamide
 - 20 g de N-hydroxyméthylacrylamide
 et - 12,5 g de méthacrylate de méthyle.

Viscosité du copolymère obtenu : 2,78 cPo.

EXEMPLES DE COMPOSITIONSEXEMPLE A

On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

5	Polymère préparé selon l'exemple 1	2 g
	Parfum	0,1g
	Alcool éthylique	45 g
	Eau q.s.p.	100 g

Cette lotion de mise en plis appliquée de façon conventionnelle permet de conférer aux cheveux un aspect brillant et une excellente tenue dans le temps.

EXEMPLE B

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

15	Polymère préparé selon l'exemple 2	4 g
	Parfum	0,3g
	Alcool absolu q.s.p.	100 g

On conditionne 25 g de cette solution dans une bombe aérosol avec 47 g de trichlorofluorométhane et 28 g de dichlorodifluorométhane.

On obtient par pulvérisation de cette laque un bel aspect brillant de la chevelure ainsi qu'un fort pouvoir laquant.

Les cheveux sont doux au toucher et la laque s'élimine facilement par peignage ou brossage.

25

30

35

40

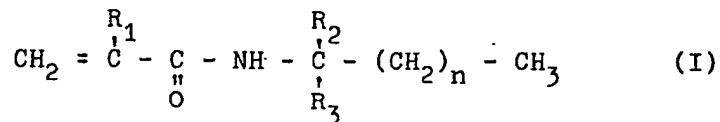
BSB/MAB/31584

R E V E N D I C A T I O N S

1. Copolymères caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation :

(a) d'au moins un monomère de formule :

5

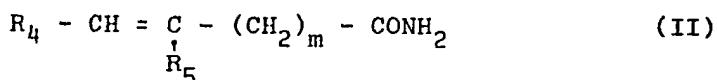


dans laquelle :

10 R_1 , R_2 et R_3 représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle,

et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus;

(b) d'au moins un monomère de formule :



15 dans laquelle :

m est 0 ou 1

si $m = 0$ R_4 est soit un atome d'hydrogène soit le radical-COOH
et R_5 est un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{CH}_3$

20

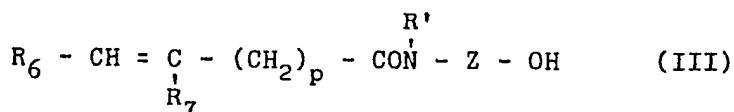
si $m = 1$ R_4 est un atome d'hydrogène et R_5 représente le radical $-\text{COOH}$

et (c) d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué par :

(i) l'anhydride maléique,

(ii) les monomères de formule :

25



dans laquelle :

30 R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

Z représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, substitué ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyles,

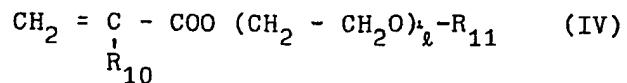
et p est 0 ou 1

35 si $p = 0$, R_6 est soit un atome d'hydrogène, soit le radical $-\text{COR}_8$, R_8 étant $-\text{OH}$ ou le radical $-\text{NH}-\text{R}_9$, R_9 étant un atome d'hydrogène ou le radical $-\text{Z}-\text{OH}$,

et R_7 est un atome d'hydrogène ou le radical $-\text{CH}_3$

40 si $p = 1$, R_6 est un atome d'hydrogène et R_7 est le radical $-\text{COR}_8$, R_8 ayant la même signification que ci-dessus,

et (iii) les monomères de formule :



dans laquelle :

5 R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

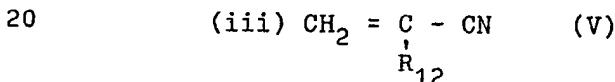
R_{11} est un radical méthyle ou éthyle et k est 3 ou 4.

2. Copolymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation de 5 à 90% 10 en poids d'au moins un monomère de formule I, de 5 à 90 % en poids d'au moins un monomère de formule II et de 5 à 50 % en poids d'anhydride maléique ou d'au moins un monomère correspondant à ceux des formules III et IV.

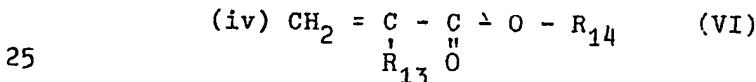
3. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait qu'ils résultent également de la copolymérisation d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

(i) le styrène,

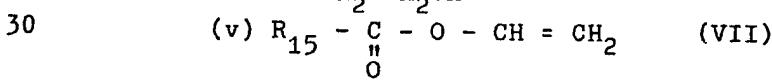
(ii) la N-vinylpyrrolidone,



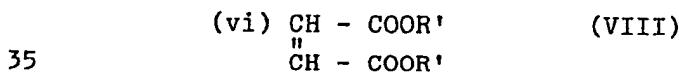
dans laquelle R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,



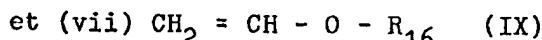
dans laquelle R_{13} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_{14} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou un radical $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



dans laquelle R_{15} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone,



dans laquelle R' représente un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,



40 dans laquelle R_{16} représente un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone.

4. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule I sont pris dans le groupe constitué par la N-tertiobutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, la N-décy1 5 acrylamide, la N-dodécy1 acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) propyl-1acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) butyl-1acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) pentyl-1acrylamide, et les méthacrylamides correspondantes.

5. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule II sont pris dans le groupe constitué par l'acrylamide, la méthacrylamide, l'acide maléamique et l'acide itaconamique.

6. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule III sont pris dans le groupe constitué par la N-hydroxyméthyl acrylamide, la N-hydroxyméthyl méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl-1acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl-1méthacrylamide, l'acide N-hydroxyméthyl maléamique, 20 la N-hydroxyméthyl maléamide, la N,N'-dihydroxyméthyl maléamide, l'acide N-hydroxyméthyl itaconamique, la N-hydroxyméthyl itaconamide, la N,N-dihydroxyméthyl itaconamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl-1acrylamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl-1méthacrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-1acrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-1méthacrylamide, la N-tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl-1acrylamide, la N-tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl-1méthacrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl-1acrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl-1méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl-1 25 N-méthyl acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl-1 N-méthyl méthacrylamide, la N-bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl-1acrylamide et la N-bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl-1méthacrylamide.

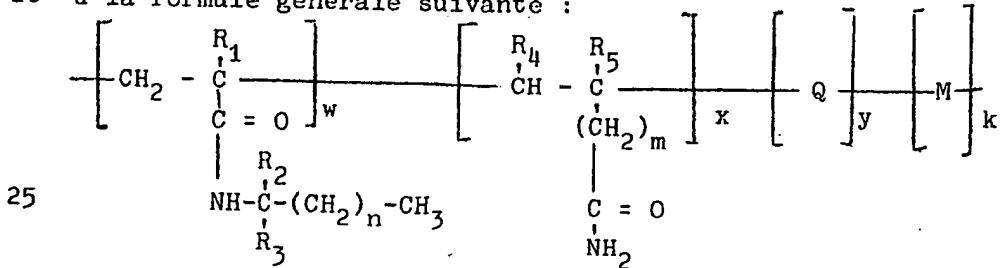
7. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formule IV sont pris dans le groupe constitué par les acrylates et méthacrylates d' ω -méthyl ou éthyl polyéthylène glycol.

8. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les monomères de formules V à IX sont pris dans le groupe constitué par : 40 l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les acrylates et méth-

crylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertiobutyle, d'hexyle, de décyle, de dodécyle, d'hydroxy-2 éthyle et de N,N-diméthylamino-2 éthyle, d'octadécyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le 5 butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le pivalate de vinyle, le néo-heptanoate de vinyle, le néo-octanoate de vinyle, le néo-décanoate de vinyle, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate de vinyle et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate de vinyle, le maléate de diméthyle, 10 le maléate de diéthyle, l'itaconate de diméthyle, l'itaconate de diéthyle, le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, l'octyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther.

9. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire compris entre 1.000 et 500.000 et de préférence compris entre 2.000 et 200.000.

10. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils répondent 20 à la formule générale suivante :



dans laquelle :

les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , n et m ont les significations 30 données ci-dessus pour les formules I et II, w correspond à 5 à 90 % en poids, x correspond à 5 à 90 % en poids, y correspond à 5 à 50 % en poids et k correspond à 0 à 70 % en poids, Q représente un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, les monomères de formule (III) et 35 les monomères de formule (IV) ci-dessus, et M représente au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par le styrène, la N-vinylpyrrolidone et les monomères de formule V à IX ci-dessus.

11. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 40 précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont réticulés à

l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,01 et 2 % en poids par rapport au poids total des monomères.

12. Copolymères selon la revendication 11, caractérisés par le fait que l'agent de réticulation est pris dans le groupe constitué par le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diallyl éther, le tétra allyloxyéthane, le diméthacrylate de l'éthylène glycol et le diacrylate de l'éthylène glycol.

13. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les monomères sont mis à réagir en masse ou dans un solvant approprié en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la concentration en catalyseur varie de 0,2 à 10 % en poids par rapport aux monomères mis à réagir.

15. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou au moins un copolymère obtenu selon l'une quelconque des revendications 13 et 14.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée dans une bombe aérosol et contient de 0,2 à 8 % en poids de copolymère, de 6 à 30 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est une solution hydroalcoolique tenant de 0,3 à 6 % en poids de copolymère et constitue une lotion de mise en plis.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques tels que des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques, des produits non ioniques, des silicones ou d'autres résines cosmétiques.

Brevet N° 7537

du 12.7.1976

Titre délivré le 8 FÉV. 1978



Monsieur le Ministre de l'Économie Nationale
 Service de la Propriété Industrielle,
 LUXEMBOURG

Demande de BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'ADDITION

I. Requête

Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris,⁽¹⁾
 représenté par Waxweiler Jean, 21, Allée Scheffer, Luxembourg,⁽²⁾
 agissant en qualité de mandataire

dépose ce douze juillet mil neuf cent soixante-seize ⁽³⁾
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un ~~BREVET D'INVENTION~~
 certificat d'addition au brevet no. 74707 du 6.4.1976 concernant:⁽⁴⁾

"Nouveaux copolymères de N-alkyl acrylamide ou méthacrylamide,
 leur procédé de préparation et leurs utilisations en
 cosmétique".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
 Mahieu Claude, 90, Avenue de Villiers- Paris 17ème, France ⁽⁵⁾
 Papantoniou Christos, 12, Avenue Questroy-Epinay S/Seine, France

2. la délégation de pouvoir, datée de ^{2.7.76} le ^{2.7.76}
 3. la description en langue ^{française} de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le douze juillet mil neuf cent soixante-seize

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) déposée(s) en (7) ¹ ⁽⁸⁾

le ¹ au nom de ⁽⁹⁾
 élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

Jean Waxweiler, 21, Allée Scheffer, Luxembourg ⁽¹⁰⁾

solicite la délivrance d'un ~~BREVET D'INVENTION~~ pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à ^{certificat d'addition} 18 mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt
 certificat d'addition
 La susdite demande de ~~BREVET D'INVENTION~~ a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale,
 Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du:
 12.7.76

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie Nationale,

p. d.

Le Chef du Service de la Propriété Industrielle,



A 65007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes
 lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle, utilité — (7) pays — (8) date —
 des déments oriinal — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.